

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—100879

⑤ Int. Cl.³

C 09 J 7/00

C 08 K 3/22

C 08 L 11/00

61/06

識別記号

CAM

庁内整理番号

7133—4 J

6779—4 J

7455—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981) 8月13日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ クロロブレンゴム系フィルム状接着剤組成物

⑯ 発明者 島津忠生

平塚市幸町 8—11

⑰ 特 願 昭55—2633

⑰ 出 願 人 島津忠生

⑱ 出 願 昭55(1980) 1月16日

平塚市幸町 8—11

明 細 書

1. 発明の名称

クロロブレンゴム系フィルム状接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1). クロロブレンゴムに p-tert-ブチルフェノール樹脂および p-tert-ブチルフェノール樹脂を完全にキレート化するには不十分な量のマグネシアを配合した組成物から成るフィルム状接着剤

(2) (1)の配合物にテルペンフェノール樹脂、ロジン、ロジンフェノール樹脂を含むロジン誘導体、アルキルおよびアリールフェノール樹脂、石油樹脂の一部または全てを配合したフィルム状接着剤

(3) (1)および(2)の配合物に、クロロブレンゴム/0.0重量部に対して0.5重量部以下の量の亜鉛華もしくは他の金属酸化物もしくは有機加硫剤を加えた組成物から成るフィルム状接着剤

3. 発明の詳細な説明

本発明はABS樹脂のような比較的熱変形温度の低い樹脂に対して熱変形を生じさせない温度で熱圧着の可能なクロロブレンゴム系フィルム状接着剤に関するものである。

クロロブレンゴムは優れた接着性、耐老化性、耐薬品性を有するので、種々の目的の接着剤を製造する際の基材として広く利用されている。

しかし非加硫型クロロブレン系接着剤はポリクロロブレン分子の結晶化による高い凝集力を有するが、50℃以上の高温になると結晶性がくずれるため、凝集力がいちぢるしく低下し、実用に耐え得なくなる。

この欠点を改良するために、マグネシア反応性に富む熱反応型アルキルフェノール樹脂がクロロブレン系接着剤に添加されることは公知のことである。

この種の樹脂は接着剤中に配合されるマグネシアと反応し一種のキレート化合物を作り、これが高温における凝集力を高めるといわれている。

またクロロブレンゴム系接着剤は主として溶剤に溶解した溶液状接着剤として広く使用されているが、溶剤として可燃性、毒性の強いトルエン、酢酸エチル等を多量に含むため製造、貯蔵および使用時に細心の注意を要する欠点がある。

クロロブレンゴム系接着剤をフィルム状となし無溶剤の状態に加熱圧着する方法をとればこのような欠点を除去できることも公知のことである。

フィルム化には溶剤型接着剤を離型紙上に塗布した後溶剤を揮散せしめる方法と、ゴムおよび樹脂その他の配合物をロールで混練後シート状に押し出す方法があるが、このようなフィルム状接着剤の用途として、薄い金属板(主にアルミニウム板で普通銘板という)と、音響機器、機械類、電卓等の接着がある。

しかし、後者の無溶剤のロール加工によるフィルムは膜厚を薄くすることが難しく、また薄い場合は銘板に転写するとき粘着性を誘発するため加熱または溶剤で湿潤することによりフィルムを軟化させるので、フィルムが変型しやすくなるの

で好ましくない。

前者の離型紙に支持されたフィルムはそのような欠点もなく、前記の用途には好適であり、現に上市された製品もあるが極く一部のユーザーに使用されているにすぎない。

その原因について検討した結果、現在上市されている製品は、溶剤で湿潤させて粘着性を誘発(溶剤活性という)することはできるが、熱活性が困難であり、活性能力の経時劣化も大きいと判った。

そこで上記用途における接着工程を解析し、接着剤の具備すべき性能を把握し好適な配合を検討することとした。

接着工程はまずフィルム状接着剤を熱または溶剤で活性して銘板に圧着し、数時間ないし数日後銘板をプレスにより打ち抜き、フィルム面を再び熱または溶剤により活性化して機械類等に圧着する。打ち抜き工程から次の圧着貼合せまでの期間为数日から時には数ヶ月に及ぶことがあるが、この在庫期間中銘板は離型紙を利用してフィルムを露出

した状態で積み重ねておくことが多い。

従って、本用途におけるフィルム状接着剤は単に被着物に対する接着力だけでなく、プレスによる打抜き性が良く、ブロッキングせずフィルムの活性能力の経時劣化が少いことが要求される。

さらに電卓やラジカセの本体はABS等の比較的軟化点の低い樹脂を素材とした薄い成型品が使われることが多いので、熱圧着の際成型品が熱変型しない温度(およそ100℃前後)で圧着できることが望ましいし、最終製品が大きな機械類の場合は熱容量が大きいので熱圧着より溶剤活性による方が好都合なこともある。

クロロブレンゴムに配合する樹脂としてp-tert-ブチルフェノール樹脂が各種性能のバランスが最も優れていることは公知のことであるが、通常の配合法では該樹脂を完全にキレート化するのに十分な量のマグネシアおよび加硫剤として亜鉛華を配合して耐熱性の向上を図っているため、熱活性が困難で本用途には不適当である。

(ちなみに通常のキレート化しないp-tert-ブチ

ルフェノール樹脂の融点は60~100℃の範囲だがキレート化すると150℃以上となる)

本発明においては、p-tert-ブチルフェノール樹脂の優れた接着性を保持しながら比較的低温で粘着性を誘発できるホットメルトタイプの物性を得るためには、キレート反応を完全に行わず低融点の生樹脂とキレート化樹脂を共存させ、クロロブレンゴムも未加硫の状態にすれば良いことを発見した。

即ちクロロブレンゴム100重量部に対してp-tert-ブチルフェノール樹脂を50~130重量部好ましくは70~100重量部を配合し、樹脂のマグネシア消費量(樹脂を完全にキレートするのに要するマグネシア量)に対し50~90%のマグネシアを添加することにより熱活性温度が70~120℃の範囲のフィルム状接着剤を作り得ることが判明した。

またp-tert-ブチルフェノール樹脂のマグネシア反応性使って活性メチロール基の含有量はフィルムの活性能力の経時劣化即ちフィルムの可使用

期間に大きく影響することが明らかになった。

CKM-1634(昭和ユニオン社製)やSP-134(スケネクタディ社製)のような高反応タイプはメチロール基の反応によって熱および溶剤活性能力の経時劣化が大きく本用途には不適当であり、接着力、打抜き性、活性の経時劣化等の総合的バランスはヒタノール2353N(日立化成社製)のような中反応性タイプの樹脂が最適であることをつきとめた。

ヒタノール21815Lのような低反応性樹脂は低温活性能力に優れ、経時劣化は極めて少ないがフィルムの変形が大きく打抜きが悪くなる。

打抜き性はフィルムのゴム弾性率と引張り強さに関係し、スミライトレジ12603(住友デュレツ社製)のようなテルベンフェノールや、ハリフェノール145G(椿磨化成社製)のようなロジンフェノール類は打抜き性を向上させるが、熱活性温度を高くし、接着力を低下させるのでクロブレンゴム100重量部に対する添加量は0~50重量部好ましくは5~15部重量部の範囲

に止めるべきである。

ゴムの品種も打抜き性に大きく影響し、ネオブレンAC、AD(昭和ネオブレン系社製)のような結晶化速度の大きい品種は好適な配合条件下ではフィルムを活性化し直後でも良好な打抜き性を示すがネオブレンWのような結晶化速度の比較的遅い品種では同一配合条件においても、活性化後長時間経過しないと良好な打抜き性を示さない。

ネオブレンゴムに亜鉛華その他の金属酸化物やエチレンチオ尿素のような有機加硫剤を配合すると打抜き性は改善されるが、熱活性温度が高くなり、樹脂配合量が多い場合はフィルムを脆化させるのでゴム100重量部に対する配合量は1重量部以下好ましくは0.2重量部以下に抑えるべきである。

なお、フィルム物性の測定は以下の方法で行なった。

ホットタックはフィルム試験片(以下試験片と略す)を3mm角に切りフィルム面を上にして、予めサーモスタットにより所定の温度に設定したホ

(9)

ットプレート上にフィルム面を上にして載せ、その上に内径10mm、外径50mm、高さ25mmの試験片保持具を重ねる。棒テンションゲージに連結した直径10mm、長さ40mmのアルミプローブを試験片保持具の穴の中央まで挿入し、その状態で1分間試験片とプローブを予熱する。次いでプローブを1kg/cm²の荷重で5秒間試験片と接触させた後直ちに静かに引き上げる。

プローブがフィルム面から剥れたときの力をテンションゲージから読みとりホットタックとしてkg/cm²の値で表示する。

打抜き性は次の方法による。

長さ60mm、巾15mmの試験片を中央部に直径20mmの穴をあけた試験片保持具の上に離型紙面を上にして載せ中央に30mmの間隔をとり両端をバイスで固定する。フルスケール300grの棒テンションゲージの先に直径3mm長さ20mmの先の鋭利な針を取付け、針を試験片の中央にあてがい静かに力を加える。針圧により離型紙が破断すると同時に針はテンションゲージのスプリングの力

(10)

により離型紙を大きく突破するが、そのときのフィルムの破断状態により打抜き性を判定する。

打抜き性の良好なフィルムは離型紙と密着して針の半径程元のフィルム面から突出するだけだが、打抜き性が極めて悪い試験片ではフィルムが全く破断せず針の先端に付いたままフィルム平面から20mm近くも伸びることがある。

接着力は、所定の温度に設定したホットプレート上に厚さ0.2mmのアルミニウム板を載せ30秒予熱後試験片をその上に載せハンドローラーで5往復熱圧着させる。ついて貼合せた試験片から離型紙を剥し巾25mmのABS板その他の被着物を重ね、ハンドローラーで5往復熱圧着させる。

貼合せた被着物は2日間培養した後ローテックスオートコーダーUPI-50(理学工業社製)を用いて引張り速度200mm/minで剥離強度を測定した。

実施例-1

トルエン315g, N-ヘキサン35g中にヒタノール2353N(日立化成製)100g, マグネシア(キョーワマグ150番)3.4gおよび老化防止剤ノクラックNS-6(大内新興社製)を投入し3時間攪拌溶解させ、樹脂のキレー²⁴⁴¹ト化反応を完結させる。

次いで予め素練りしたネオプレンAD(昭和ネオプレン社製)100gを先の溶液中に加えて溶解させ試料原液とする。

原液をアブリケーターを用いて離型紙上に塗布し、室温にて溶剤を揮散乾燥せしめ膜厚約50μmのフィルムを形成させ、測定用試料とする。

試料は熱履歴を加えないものおよび循環式気恒温槽中で72と2日間促進老化を行なったものについてホットタックを、熱履歴を加えない室温放置のものについて打抜性、接着力を測定した。

接着力測定用試験片はホットプレートの設定温度120℃において熱圧着し2日間養生させた後試験に供した。

ホットタックは90℃において測定した。測定結果は表-1に示す。

実施例-2

フェノール樹脂をヒタノール2353N90gヒタノール2181SL10gおよびマグネシアを3.2gとした他は実施例-1と同一条件により原液およびフィルムを製造した。得られたフィルムの物性および接着力の結果は表-1に示す。

実施例-3

フェノール樹脂をヒタノール2353N80gヒタノール2181SL20gおよびマグネシアを3.0gとした他は実施例-1と同一条件により原液およびフィルムを製造した。得られたフィルムの物性および接着力の測定結果は表-1に示す。

実施例-4

フェノール樹脂はヒタノール2353N90gロジン誘導体としてハリエスターDS-70(播磨化成製)10g, マグネシア3.0gを配合した他は実施例-1と同一条件で原液およびフィル

ムを製造した。得られたフィルムの物性および接着力の測定結果は表-1に示す。

実施例-5

フェノール樹脂としてヒタノール2353N85gマグネシア3.0gとする他は実施例-1と同一条件で原液およびフィルムを製造した。

得られたフィルムの物性および接着力の測定結果は表-1に示す。

実施例-6

フェノール樹脂をヒタノール2353N75gテルペンフェノールとしてスミライトレジソ12603を10g, マグネシア2.8gを配合した他は実施例-1と同一条件で原液およびフィルムを製造した。得られたフィルムの物性および接着力の測定結果を表-1に示す。

実施例-7

フェノール樹脂としてヒタノール2353N, マグネシア3.0gの他に亜鉛華0.1gを加えた他は実施例-1と同一条件により原液およびフィルムを製造した。得られたフィルムの物性およ

び接着力については表-1に示す。

比較例-1

クロロプレンゴムをネオプレンADからネオプレンBに代えた他は実施例-1と同一条件で原液およびフィルムを製造した。得られたフィルムの物性および接着力の測定結果は表-1に示す。

比較例-2

アルキルフェノール樹脂をヒタノール2353NからCKM-1634に代えた他は実施例-1と同一条件で原液およびフィルムを製造した。

得られたフィルムの物性および接着力の測定結果は表-1に示す。

比較例-3

亜鉛華を0.5g添加した他は実施例-1と同一条件で原液およびフィルムを製造した。得られたフィルムの物性および接着力の測定結果は表-1に示す。

比較例-4

アルキルフェノール樹脂をヒタノール2353N70g, ロジン誘導体ハリエスターDS-70

を30g、マグネシア2.8gを配合した他は実施例-1と同一条件で原液およびフィルムを製造した。得られたフィルムの物性および接着力の測定結果は表-1に示す。

表-1に示す通り比較例1および4は打抜き性が悪く比較例2および3は熱活性能力および接着力の経時劣化が大きい。

本発明による実施例1~7は打抜き性が良好で熱活性能力および接着力の経時劣化も少ないことは明白である。

(16)

表-1

			実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	実施例-5	実施例-6	実施例-7	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4
成 分 (重 量 部)	ネオフレン AD ・ W Mg O Zn O		100	100	100	100	100	100	100		100	100	100
										100			
			3.4	3.2	3.0	3.0	3.0	2.8	3.0	3.4	3.4	3.4	2.8
									0.1			0.5	
	ヒタノール 2353 N ・ 2181 SL C K M 1634 ハリエスター DS-70 スミライトレジン 12603 ノクラック NS-6 トルエン N-ベキサン		100	90	80	90	85	75	85	100		100	70
				10	20								
											100		
							10						30
							10						
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
		315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	
		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
打抜き性 促進老化なし 72℃2日		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	11	1.5	1.5	18	
		0.61	0.54	0.68	0.60	0.48	0.59	0.64	0.57	0.64	0.55	0.46	
		0.70	0.55	0.53	0.66	0.60	0.56	0.48	0.61	0.10	0.19	0.65	
接着力(N/cm ²)	アルミ板/ABS	4.4	3.9	4.0	3.8	4.3	3.2	3.1	3.7	1.1	1.3	3.1	